

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-269721

(43)Date of publication of application : 25.09.1992

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339
C08F 2/46
C08F 20/06
C08F 20/20
C08J 7/04
// C09K 3/00
C08L 33:00

(21)Application number : 03-030736

(71)Applicant : SEKISUI FINE CHEM KK

(22)Date of filing : 26.02.1991

(72)Inventor : KAMIYOSHI KAZUHIKO

MATSUDA NAOYUKI

TOKI MOTOYUKI

SHIYUU TOKUGEN

MORIKAWA SHIGERU

(54) POLYMER BEADS HAVING MODIFIED SURFACE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve wettability of bead surface to water and to prevent aggregation of polymer beads.

CONSTITUTION: This method includes the process to irradiate a gas containing at least one kind of monomer selected from acrylic acid, methacrylic acid and esters of these with light from fluorinated argon laser to produce radicals, and the process to coat the surface of polymer beads with polymers produced by the reaction of these radicals. Thereby, the surface of polymer beads is modified and these polymer beads can be used as a gap material for a liquid crystal display.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-269721

(43)公開日 平成4年(1992)9月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	7724-2K		
C 0 8 F 2/46	MDH	7442-4 J		
20/06	MLN	7242-4 J		
20/20	MML	7242-4 J		
C 0 8 J 7/04	L	7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-30736

(22)出願日 平成3年(1991)2月26日

(71)出願人 000198798

積水フラインケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 神吉 和彦

京都府宇治市木幡平尾29番95号

(72)発明者 松田 尚之

京都府長岡京市長法寺北篠谷16番15号

(72)発明者 土岐 元幸

京都府京都市西京区大枝東新林町3番5号
洛西新林団地19棟206号

(72)発明者 周 徳元

京都府京都市西京区桂上野西町14番23号

(74)代理人 弁理士 大西 浩

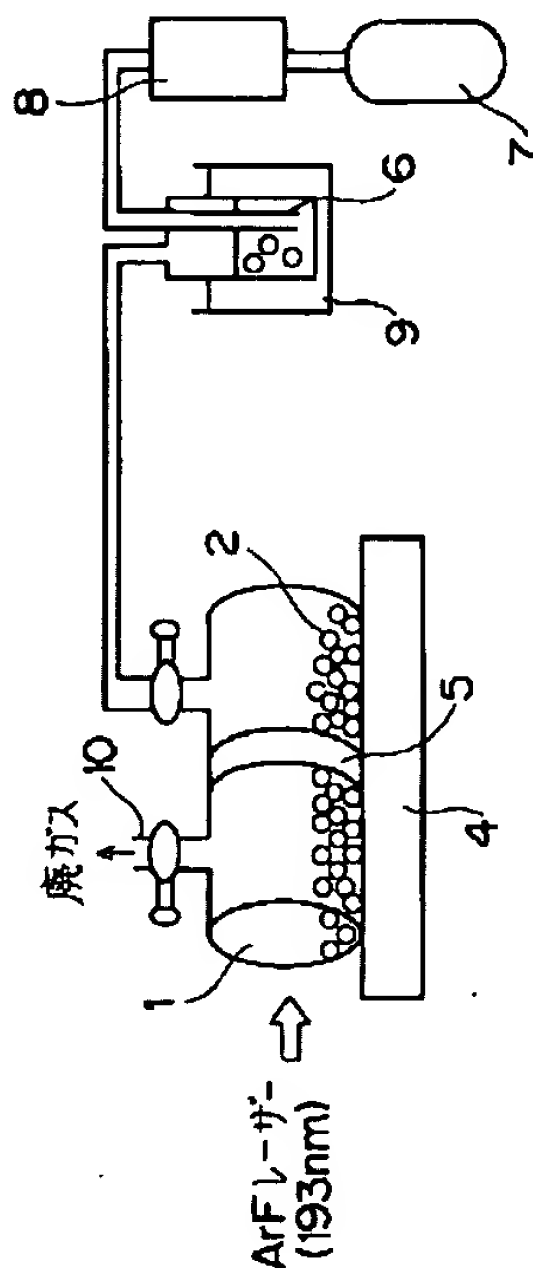
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面が改質されたポリマービーズ及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 液晶表示体用のギャップ材として使用し得る、表面が改質されたポリマービーズとその製造方法を提供する。この方法によって、ビーズ表面の水濡れ性を良くし、ポリマービーズ2の凝集を防止する。

【構成】 弗化アルゴンレーザーから発せられる光を、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーを含む気体に照射してラジカルを生成させること、生成したラジカルの反応によって生じた重合物をポリマービーズ1の表面に被覆させること、を包含する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーから得られる気相重合物が、ポリマービーズの表面に被覆されてなる、表面が改質されたポリマービーズ。

【請求項2】 弗化アルゴンレーザーから発せられる光を、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーを含む気体に照射してラジカルを生成させること、および生成したラジカルの反応によって生じた重合物をポリマービーズの表面に被覆させること、を包含する表面が改質されたポリマービーズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面が改質されたポリマービーズ及びその製造方法に関し、詳しくは液晶表示セルあるいはエレクトロクロミック表示セル用のギャップ材として用いられる表面が改質されたポリマービーズ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリマービーズは、従来より種々の分野に使用されている。例えば、特開昭62-129819号公報には、プラスチックビーズを液晶表示体用のギャップ材として使用することが提案されている。

【0003】 しかし、これらのポリマービーズは以下に示すような欠点がある。

【0004】 ①ポリマービーズの表面は概して疎水性の強い傾向をもっている。そのため、水濡れ性が悪く、水中にポリマービーズを均一に懸濁させることが困難である。

【0005】 ②ポリマービーズの表面はマイナスの帯電性を強く持つ傾向にある。そのため、他の材料へポリマービーズが付着したり、ポリマービーズ同志が凝集する傾向が著しい。従って、プラスチックビーズを、例えば液晶表示体用のギャップ材として使用する場合には、ポリマービーズを液晶表示体の基板上に均一に分散させることができない。

【0006】 ポリマービーズは上記した問題を有しているために、その表面を改質することが望まれている。例えば、特開昭62-242857号公報には、過酸化物等の薬液による湿式処理、低温プラズマ処理、コロナ放電処理によって、プラスチック成形品の表面を処理する方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、湿式酸化処理、低温プラズマ処理またはコロナ放電処理によって成形品の表面を処理する場合には、処理効果が経時的に低下していくという問題がある。低温プラズマ処理は高真空中で行う必要があるため、装置設計面での制約が多く、ビーズの表面処理に適していない。

【0008】 本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、ポリマービーズの表面の水濡れ性を良くすることができ、ポリマービーズの凝集等を防止することができる、表面が改質されたポリマービーズ及びその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、表面処理効果が長く、しかも従来のように、特に高真空中で表面処理を行う必要のない表面が改質されたポリマービーズ及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

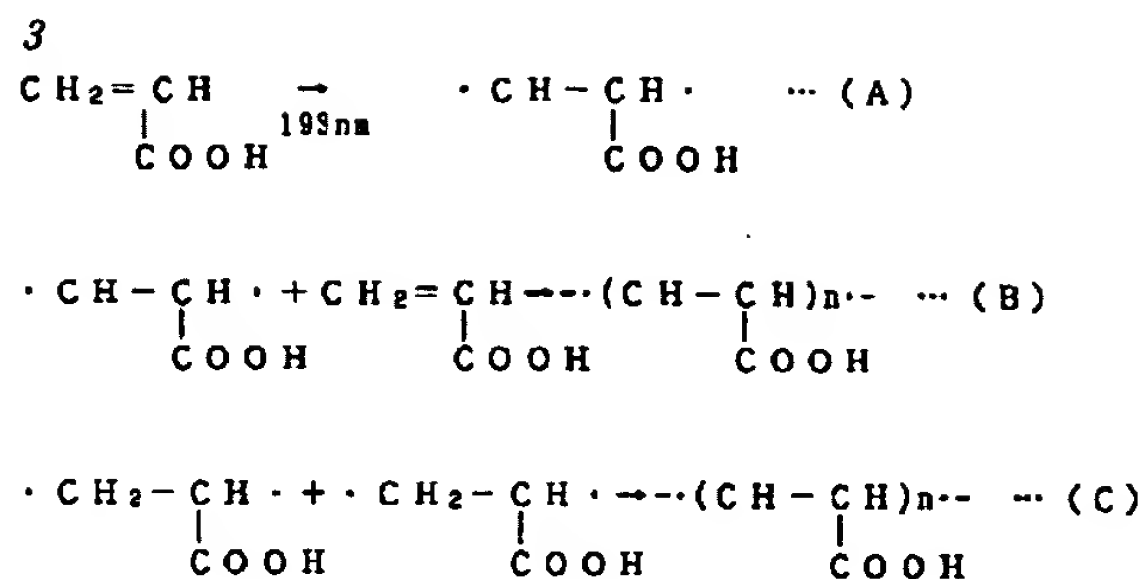
【課題を解決するための手段】 本発明の表面が改質されたポリマービーズは、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーから得られる気相重合物が、ポリマービーズの表面に被覆されてなり、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】 また、本発明の表面が改質されたポリマービーズの製造方法は、弗化アルゴンレーザーから発せられる光を、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらのエステルからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーを含む気体に照射してラジカルを生成させること、および生成したラジカルの反応によって生じた重合物をポリマービーズの表面に被覆させること、を包含し、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】 弗化アルゴンレーザーはエキシマレーザーの一種である。エキシマとは、二つの原子が微小間隔で結合した励起状態にある2量体を意味し、少なくとも一方の原子が希ガス原子である場合には、励起エネルギーは非常に大きくなる。このようなエキシマはレーザー媒質として優れた特徴をもっている。すなわち、励起エネルギーの光エネルギーへの変換効率が非常に大きいこと、短波長で高強度の紫外線レーザーが得られることなどである。弗化アルゴンによるエキシマレーザー光の波長は193nmであり、このレーザー光を、例えば、アクリル酸を含む気体に照射するとき、次式に示すように、増感剤なしで以下の反応が進むものと考えられる。

【0012】

【化1】



【0013】但し、上式において、(A)式は開始反応であり、(B)式及び(C)式は重合反応である。

【0014】同時に、弗化アルゴンレーザー光の照射によりポリマービーズの表面にラジカルが生成する。このビーズ表面のラジカルと上記アクリル酸ラジカルまたはポリマーラジカルとが再結合しポリマービーズ表面にグラフトが形成される。

【0015】上記の気相重合物によるポリマービーズの被覆の進行は、例えば、光電子X線スペクトル(ESCA)における酸素原子対炭素原子の比(O/C)の増加、C 1sピークにおける290eV付近のCOOピークの増大、あるいは赤外線吸収スペクトルにおける1700cm⁻¹(カルボニル結合による吸収)ピークの増加やゼータ電位の変化により確認することができる。

【0016】以下に、気相重合物によるポリマービーズの被覆形成に影響を及ぼす要因について述べる。

【0017】①気相重合に使用されるモノマーとしては、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等があげられる。このうち、アクリル酸、およびメタクリル酸が特に好適である。上記のモノマーは、減圧状態で蒸発させて反応容器内に導いてもよいが、通常はヘリウムガスや窒素ガスなどのキャリアガスと共に反応容器に導入される。ガス圧は任意に選択できるが、0.5～2.0Kg/cm²が好ましく、特に1Kg/cm²前後が好ましい。

【0018】②ポリマービーズの表面を処理するための容器(以下、反応容器という)内の気体は、絶えず新しいガスを反応容器内に注入し、かつ容器内の廃ガスを排気する流動式によりフローさせてもよく、あるいはバッチ方式で反応容器内に滞留させてもよい。特に、前者が好ましい。

【0019】③反応容器は、レーザー光を透過する材質、例えば、石英ガラス製のものが好適に用いられる。

【0020】④反応容器の容積とこの反応容器内に収容されるポリマービーズ量との比率は、容積100ml当り0.1g～1.0gの範囲が好適である。

【0021】⑤ポリマービーズの表面を均一に処理するために、反応容器にはビーズに何等かの動きを与えるた

めの装置を備えることが好ましい。このような装置の一例としては、例えばパイプレーターがある。このパイプレーターを用いて反応容器内に直接振動を与えることによってビーズを振動させる方式のもの、反応容器の一部または全体を回転させる方式のもの、外部からのモーター振動により内部のポリマービーズの攪拌を行う方式のもの等があげられる。

【0022】⑥アクリル酸をモノマーとして用いた場合、重合時間と共に、ゼータ電位は上昇する。重合時間としては、通常10分以上5時間以下の範囲で行うのが好ましい。

【0023】⑦弗化アルゴンレーザーの光強度Hと発振周波数Vとの間には、次の関係がある。

【0024】 $H=E \cdot V$

但し、Eは発振ピークの光エネルギーである。従って、発振周波数Vを大きくすれば弗化アルゴンレーザーの光強度Hは大きくなり、光重合によるポリマービーズ表面の被覆も促進される。

【0025】通常、発振周波数Vは50～300Hzの範囲内で設定することが好ましい。

【0026】⑧反応容器内にレーザー光を反射させるためのミラーを設置してもよい。このミラーによってレーザー光の反応容器内での光路長を増すことができるので、レーザー光による反応効率を増大させることができる。

【0027】⑨使用されるポリマービーズとしては、例えば、以下の材料のものが用いられる。

【0028】ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等の線状または架橋高分子；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアクリルフタレート重合体、トリアリルイソシアヌレート重合体、ベンゾグアナミン重合体等の網目構造を有する樹脂。

【0029】上記固体粒子のうちで、特に好ましいものは、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチ

レン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアクリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂である。

【0030】以下に、弗化アルゴンレーザーを用いて表面が改質されたポリマービーズを製造する方法をさらに詳細に説明する。

【0031】この方法は、図1に示す気相重合処理装置を用いて行うことができる。この装置は、パイプレーター4の上にバンド5で固定された反応容器1と、反応容器1内にキャリアガスを供給するガスボンベ7と、流量計8と、モノマーが収容された容器6と、この容器6の温度を調節するためのウオーターバス9と、を備えている。反応容器1内にはポリマービーズ2が収容されている。ガスボンベ6内のキャリアガスはモノマー容器6中を通過してモノマーの蒸気と共に、適宜反応容器1内へ供給されるように構成されている。反応容器1の上部には排ガスを適宜排出し得る排気口10が設けられている。反応容器1の側方には、弗化アルゴンレーザーが配置され、この弗化アルゴンレーザーからレーザー光(193nm)が反応容器1に向けて照射されるようになっている。

【0032】上記したように、反応容器1内にポリマービーズ2を収容し、ガスボンベ6からキャリアガスをモノマー容器6内に通すことによりモノマーの蒸気を反応容器1内に供給しながら、弗化アルゴンレーザーからのレーザー光を反応容器1内に照射すると、反応容器1内のモノマーが励起してラジカルを生成する。そして、このラジカルが上記したように重合することにより、生成した重合物がポリマービーズ2の表面を被覆するのである。

【0033】上記した表面改質方法によって、従来技術における問題点が以下のように解決できる。

【0034】①ビーズ表面にモノマーの気相重合物が強固にグラフト結合し、ビーズ表面を被覆するため、処理効果が経時的に低下することがほとんど見られない。しかも、これらの重合物をポリマービーズ表面に高い濃度で被覆させることができる。②弗化アルゴンレーザーを用いた気相重合によるビーズの処理は、増感剤を用いることなく行えるので、他の光重合処理と比較して純度の高い処理品が得られる。

【0035】③弗化アルゴンレーザーによるポリマービーズの処理は大気圧下で行うことが可能であり、例えば、低温プラズマ重合処理における高真空の条件は不要である。そのため、工業的規模の処理設備の設計が容易であり、特にポリマービーズの処理に適している。

【0036】なお、上記方法では、反応容器内にポリマービーズを収容しかつ反応容器内に気体を供給した状態で、反応容器内に弗化アルゴンレーザーからの光を照射することにより、反応容器内の気体中の酸素を励起させるようにしたが、反応容器とは別の容器に充満した気体

にレーザー光を照射することにより活性酸素を発生させ、この活性酸素をポリマービーズが収容された反応容器に導入するようにしてもよい。

【0037】

【作用】弗化アルゴンによるエキシマレーザー光の波長は193nmであり、このレーザー光を例えば、アクリル酸を含む気体に照射すると、増感剤なしで反応が進行して重合物が生成する。同時に、弗化アルゴンレーザーの照射によりポリマービーズの表面にラジカルが生成する。このビーズ表面のラジカルと上記アクリル酸ラジカルまたはポリマーラジカルとが再結合することにより、ポリマービーズ表面にグラフトが形成される。このようにビーズ表面にモノマーの気相重合物が強固にグラフト結合してビーズ表面を被覆するため、処理効果が経時的に低下することがほとんど見られない。また、弗化アルゴンレーザーによるポリマービーズの処理は大気圧下で行うことができるので、例えば、低温プラズマ重合処理における高真空の条件は不要である。

【0038】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

【0039】実施例1

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後分級することにより、数平均粒子径10.0nm、標準偏差0.32 μ mのポリマービーズを作成した。このポリマービーズ10gを図1に示すレーザー処理装置に入れ、装置内の気体として酸素50容量%及びヘリウム50容量%からなる気体を封入し、弗化アルゴンレーザーからの光を光エネルギー強度40 μ J、周波数100Hzの条件で60分間照射した。この間、パイプレーターによりポリマービーズを絶えず振動させ、処理が全てのビーズに対して均一に行われるようにした。

【0040】このようにして処理したビーズ表面の改質の度合を調べるために、X線光電子スペクトル(ESCA)から求められるO/C比の測定及びゼータ電位の測定を行った。その結果、表1に示すように、ポリマービーズ表面が酸化され、そのビーズ表面の極性が高まっていることがわかった。また、このポリマービーズ0.05gを水100mlに投入し、超音波を10分間かけた際の水濡れ性を調べた結果、表1に示されるように良好な水濡れ性を示した。

【0041】次に、このポリマービーズを液晶表示装置用ギャップ材として使用するため、図2に示すような乾式散布装置を用いて、乾式散布における単粒子分散性を調べた。図2に示す乾式散布装置は、底部に基板ガラス20を配置する密閉ボックス21と、このボックス21内にビーズを散布する装置22とを有している。ビーズの散布装置22はモータ23によって駆動される計量フィーダー24、この計量フィーダー24内にビーズを供給するホッパー25、計量フィーダー24から送り出されたビーズと加圧ガスとを混合するための混合室26、

およびノズル27を備えている。

【0042】上記装置を用い、ノズル27からガラス基板20（面積：450cm²）上にビーズの散布密度が平均120個/mm²となるように散布した。その結果、表1に示すように、5個以上の凝集塊の数は全く見られず、3個以上5個未満の凝集塊の数は63mm²当たり2個であり、優れた単粒子分散性を示した。

【0043】一方、上記ビーズの周囲に無電解ニッケルメッキを施した後、金置換メッキを行い、ポリマービーズを基材とするニッケル-金合金メッキビーズを作成した。このメッキビーズをエポキシバインダーによりペースト化し、スライドガラス上に一定量を塗布し、一定の荷重下でローラーによりしごき試験を行った結果、表2に示すようにメッキ層と基材との間の密着性が良好であることがわかった。

【0044】実施例2

モノマーとしてメタクリル酸を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にしてポリマービーズを処理した。このようにして得られたポリマービーズのESCAによるO/C比およびゼータ電位を測定した。その結果を表1に示す。

【0045】また、FT-IRスペクトルによりカルボキシル基のピークも認められた。このポリマービーズの水中分散液の濾液の電気抵抗値は分散前と変わらず、被覆ポリマーがポリマービーズ表面でグラフトされていることが確認された。

【0046】次に、得られたポリマービーズを液晶表示体用のギャップ材として使用するため、その単粒子分散性を実施例1と同様に測定した。その結果、表1に示すように3個以上の凝集塊は全く見られず、極めて優れた単粒子分散性を示した。

*

	実施例1	2	3	比較例1
O/C比	0.372	0.388	0.330	0.280
ゼータ電位(mV)	-23	-15	-17	-8
分散性				
5個以上の凝集塊の数	0	0	0	50
3個以上の凝集塊の数	0	0	0	94

【0053】

【発明の効果】本発明の表面が改質されたポリマービーズとその製造方法によれば、以下の利点を有する。

【0054】①水濡れ性がよくなり、水性または極性の強い溶剤中で均一で安定な懸濁状態がもたらされる。

【0055】②液晶表示セル、エレクトロクロミック表

*【0047】実施例3

ポリマービーズとして、スチレン60重量%及びジビニルベンゼン40重量%からなる組成物を懸濁重合させた後分級することにより、得られた数平均粒子径10.2mm、標準偏差0.35μmのポリマービーズを用いたこと以外は、実施例2と全く同様にしてポリマービーズを処理した。

【0048】得られたポリマービーズのO/C比およびゼータ電位を表1に示す。また、FT-IRスペクトルによりカルボキシル基のピークも認められた。また、このポリマービーズの水中分散液の濾液の電気抵抗値は分散前と変わらず、被覆ポリマーがポリマービーズ表面でグラフトされていることが確認された。

【0049】次に、得られたポリマービーズを液晶表示体用のギャップ材として使用するため、そのポリマービーズの単粒子分散性を実施例1と同様に測定した。その結果表1に示すように、3個以上の凝集塊は全く見られず、極めて優れた単粒子分散性を示した。

【0050】比較例1

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後分級することにより、数平均粒子径10.0mm、標準偏差0.32μmのポリマービーズを作成した。このポリマービーズのESCAによるO/C比及びゼータ電位を測定した結果は、表1に示す通りであった。

【0051】次に、このポリマービーズを液晶表示体用のギャップ材として使用するため、そのポリマービーズの単粒子分散性を実施例1と同様に測定した。その結果表1に示すように、単粒子分散性は不良であった。

【0052】

【表1】

示セル等におけるギャップ材として使用した際、単粒子分散性が改良される。従って、基材上でのビーズの均一な配置状態がもたらされる。

【0056】③弗化アルゴンレーザーによるポリマービーズの処理は大気圧下で行うことが可能であるので、例えば、低温プラズマ重合処理における高真空の条件は不

要である。そのため、工業的規模の処理設備の設計が容易であり、特にポリマービーズの処理に適している。

【0057】④弗化アルゴンレーザー光を用いた気相重合によるビーズの処理は、増感剤を用いることなく行えるので、他の光重合処理と比較して純度の高い処理品が得られる。

【0058】⑤ポリマービーズ表面に強固にモノマーの気相重合物を結合させることができるので、処理効果が経時的に低下することがほとんど見られない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する気相重合処理装置の一実施例を示す概略説明図である。

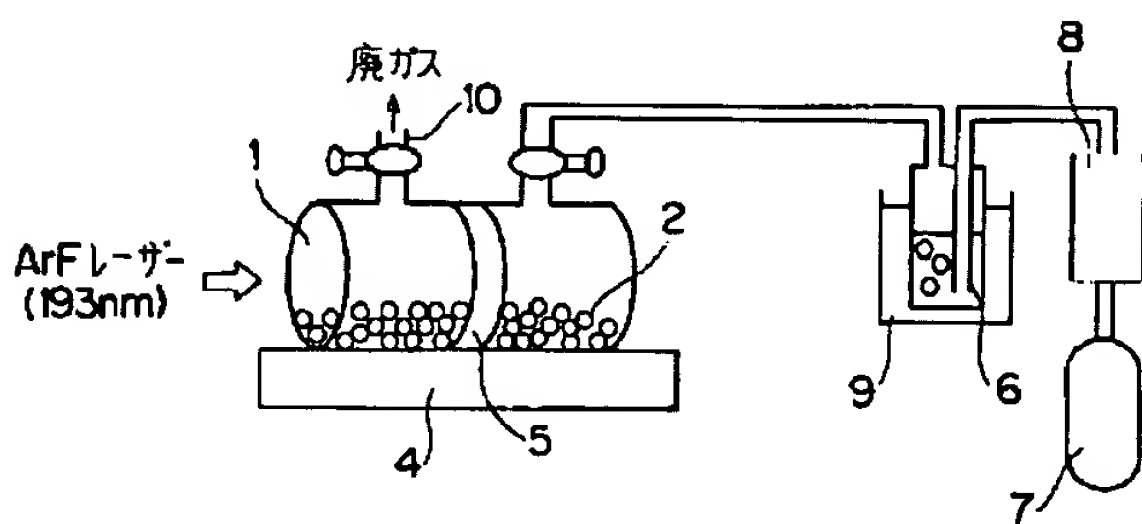
【図2】本発明の方法により得られたポリマービーズの

単粒子分散性を測定するための乾式散布装置の概略図である。

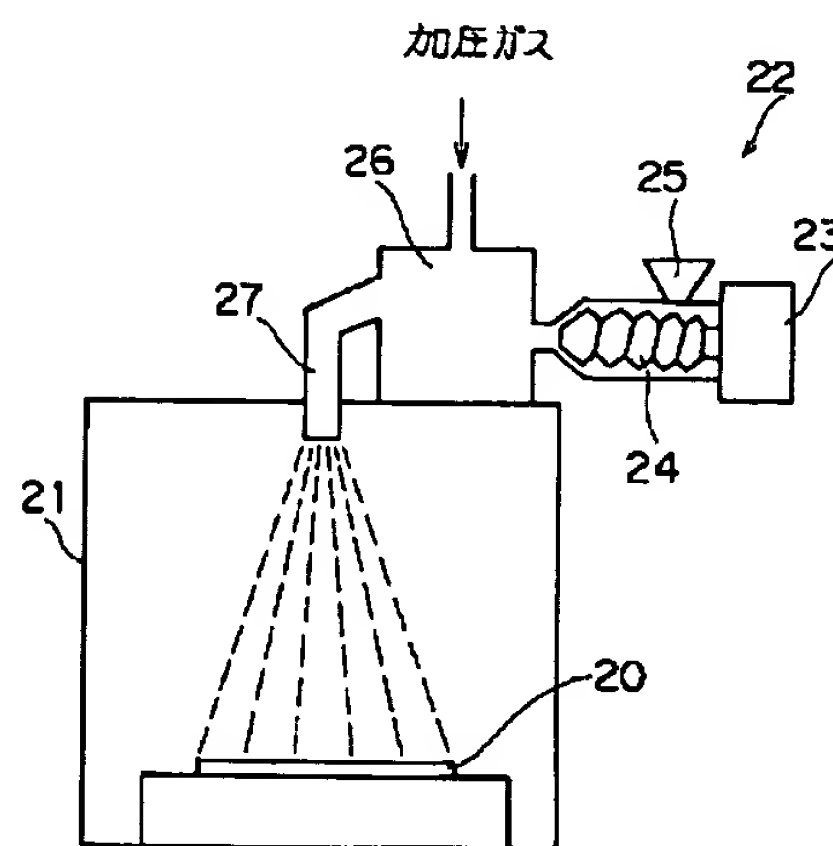
【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 ポリマービーズ
- 3 気体
- 4 バイブレーター
- 5 バンド
- 6 モノマー容器
- 7 ガスボンベ
- 8 流量計
- 9 ウォーターパス
- 10 排気口

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// C 0 9 K 3/00
C 0 8 L 33:00

識別記号 庁内整理番号
R 9049-4H
7242-4J

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 森川 茂
神奈川県横浜市戸塚区戸塚町1059番地